

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 55-144451

(43)Date of publication of application : 11.11.1980

(51)Int.Cl.

C03C 21/00

(21)Application number : 54-050517

(71)Applicant : NIPPON SHEET GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 24.04.1979

(72)Inventor : FUJIWARA KENJI

SAKATA NORIHIRO

(54) PRODUCING TRANSPARENT COLORED AIR-COOLED REINFORCED GLASS

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide title glass having desired strength and visible ray transmissivity by a method wherein a glass plate on whose surface metal cpd. is applied is heated to allow metal ion to permeate into the glass, and then is quenched.

CONSTITUTION: Paste made by mixing metal cpd. such as silver chloride and cuprous oxide, binder such as cellulose nitrate and rosins, and conditioner such as water and turpentine oil is applied to the surface of glass plate and is dried. Then, the glass plate is heated to 670W780° C to effect thermal strengthening and to allow metal ions to permeate into the glass, producing color. This is then rapidly cooled thereby providing transparent, colored, air-cooled reinforced glass having visible ray transmissivity of 10W90%.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—144451

⑤ Int. Cl.³
C 03 C 21/00識別記号
1 0 2庁内整理番号
8017—4G

⑬ 公開 昭和55年(1980)11月11日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ 透明着色風冷強化ガラスの製造法

⑯ 発明者 坂田宣弘

西宮市小松西町2丁目6番6—
2

⑰ 特 願 昭54—50517

⑱ 出 願 昭54(1979)4月24日

⑲ 出 願 人 日本板硝子株式会社

⑳ 発 明 者 藤原健司

大阪市東区道修町4丁目8番地

西宮市甲子園口4丁目14番4号

㉑ 代 理 人 弁理士 石川長寿

明 細 書

1 [発明の名称]

透明着色風冷強化ガラスの製造法

2 [特許請求の範囲]

(1) 金属の化合物をガラス板表面に施し、前記ガラスを熱強化に必要な温度まで加熱して前記金属のイオンをガラス中に侵入させ、その後前記ガラス板を急冷することを特徴とした透明着色風冷強化ガラスの製造法。

(2) 前記金属の化合物は銀化合物であることを特徴とした特許請求の範囲第1項に記載の透明着色風冷強化ガラスの製造法。

(3) 前記金属の化合物は銅化合物であることを特徴とした特許請求の範囲第1項に記載の透明着色風冷強化ガラスの製造法。

(4) 前記金属の化合物は銀化合物と銅化合物からなることを特徴とした特許請求の範囲第1項に記載の透明着色風冷強化ガラスの製造法。

3 [発明の詳細な説明]

本発明は着色と強化を同時に施して透明着色風冷強化ガラスを製造することに関し、殊に部分着色を可能ならしめた上記ガラスの製造法に関する。

近來自動車等の車両用、或いは家庭、器具用のガラスとして着色を施した強化ガラスの需用が増加している。このガラスは着色ガラスを強化するか、強化したガラスに着色を施して製造される。いま着色について考えると、板ガラスの調合原料中に着色成分を混合溶解して製造したガラスでは作られたガラス全体が同一着色となるので、自動車のフロントガラスのように上部だけを着色する

という部分着色ができない。又、薬物の色ガラス等のように全面着色のガラスを製造する場合にも種々の大きさのガラスを少量だけ生産することは、現在の板ガラス生産工程においては生産単位を形成せず、ある集った生産単位で生産するのでなければ経済性に乏しい。そのため各種の形状寸法の板ガラスを限られた需用の範囲内で生産するといふ少量生産には通しない。

従来より成型されたガラス表面に着色する方法として (a) 金属膜又は金属酸化物膜を真空法によつてガラス面に付着させる方法、(b) 熱分解して金属酸化物になり得る金属化合物を高圧のガラスにスプレーして金属酸化物膜を付着させる方法、(c) 有機塗料又は無機塗料を塗布する方法、(d) 低融点ガラス粉末を融着させる方法、(e) 貴金属

コロイドを分散させた金属酸化物膜を塗布する方法がある。之等の方法はガラス表面所望の位置に天々のもつ特色のある色で着色させることができる。然し乍ら之等の着色方法はガラス表面に単に着色被膜、塗料又はガラス粉末を施しただけのものであり、着色は単にガラス表面に付着しているだけでガラス内面に浸透していない。そのため着色面を外側にして取付けると摩耗を受け易く、ガラス自体は異常がないのにも拘らず着色面だけが損傷することがある。

これとは別の着色方法で任意のガラス表面位置に銀、銅、鉄、ニッケル、コバルト等の金属を浸せしめ、その位置にコロイド発色させる着色方法がある。この着色方法は (f) 溶融金属浴上を連続的に流れる軟化温度以上の帯状ガラス表面にガ

- 3 -

- 4 -

ラス中に入込んでガラスに着色を与える金属を含む溶融合金を接触させ、前記溶融合金と金属浴間に直流電圧を適用して帯状ガラスに着色をさせる方法、又は (g) 上記各種の溶融塩中にガラスを浸漬して着色させる方法、或は (h) 之等の金属の化合物を表面に塗布した後加熱して着色させる方法がある。このような金属コロイドをガラス表面に侵入させる方法によつて作られた着色ガラスは金属イオンの形でガラス中に入つて還元され、金属コロイド状態でガラス中に分散しているものであり、着色後もガラス表面が著微ガラスとほぼ同質であるため甚だ良好な透明感が得られると共に、摩耗による褪色が少なく耐久性に富む。この方法は何れも金属イオンをガラス中に侵入させるため 500~750℃の温度をガラスに加えるければ

ならない。このため既に強化済のガラスに着色を行うと、強化ガラスを再び変形温度に近い温度まで加熱しその後冷却をさせるものであるので、強化の度合が低くなるという欠点がある。逆に着色後にガラスを強化すると、一たん安定したコロイドが熱により破壊するらしく、コロイドの着色力が弱くなり、色が薄くなるという欠点がある。そのため当初の着色を犠牲にして生産を行なうことになり、安定生産には不向きである。

本発明方法はガラス表面に金属イオンを侵入させて還元させ、コロイド発色させ乍らガラスの強化を行なうもので、金属の化合物をガラス表面に施し、前記ガラスを熱強化に必要な温度まで加熱して加熱時に前記金属のイオンをガラス中に侵入させ、その後急冷することを特徴としている。上

- 5 -

- 6 -

配金属としては銀、銅、鉄、ニッケル、マンガン、コバルト等が挙げられるが之等の金属が如何ようにしてガラス表面に発色され、これと同時にガラスが強化されるかを考察する。

例えば銀化合物及び／又は銅化合物を微粉にしてこれを溶剤でペースト状、又はスラリー状、或いは溶液状にしたものをガラス表面に塗布し、このガラスを風冷強化法として公知の条件で炉内ガラスを670～780℃の温度に加熱した後ガラスを急冷するとガラスが強化される。この際炉熱によつて配化合物の銀及び／又は銅がイオン化されガラス内に侵入し、ガラス内部の S_x その他の金属、又必要に応じ炉内に設けられた還元性雰囲気中でガラス内部で還元されて金属コロイドとなつて発色するのである。そして上記金属の化合物

- 7 -

メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノール、テレピン油、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート（酢酸エチルカルビトール）、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート（酢酸ブチルカルビトール）、ジエチレングリコールモノメチルエーテル（メチルカルビトール）、ジエチレングリコールモノエチルエーテル（エチルカルビトール）、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソアミル等より塗布方法に応じて選ぶことができる。又結合剤としてはニトロセルローズ、種々のロジン類、バalsaム類、その他の有機樹脂類又は無機の粘土類、例えばベントナイト、カオリン等を単独に又は混合して用いる。之等の金属化合物の一つ又は二つを上記何れかの促進剤及び結合剤と共に促進することによ

- 9 -

がイオン化されてガラス内に侵入して発色するのに都合のよい温度が前記した500～750℃であつて上記強化に必要な温度内に含まれるので、ガラスの金属による発色とガラスの強化を同時に行なえるのである。上記の基合銀コロイドは黄色、銅コロイドは赤色を示し、銀銅の両コロイドが共存すれば褐色となり、何れも良好な透明性を有す。

更に本発明方法を具体的に説明すれば、前記金属の化合物は銀化合物としては塩化銀、硝酸銀、硫酸銀、碲化銀、銅化合物としては炭酸第二銅、酸化第一銅、酸化第二銅、碲化第二銅等が、更には塩化第二鉄、硫化ニッケル、塩化ニッケル、塩化第一マンガン、硫化コバルト、酸化コバルト等が単独又は混合して用いられ、之等の化合物を溶るための促進剤としては水、

- 8 -

りペースト又はスラリーの粘性を調節し、同時に金属化合物の濃度を調節して望ましい着色度のもので用意することができる。

かくして得たペースト、又はスラリーをガラスへ塗布する方法としては脱液塗り、スクリーンプリント、グラビア印刷、ドクターブレードによる塗布、転写紙の使用、スプレー等一般的なガラスへの塗布方法によつて行なう。上記の加熱温度は軟化温度附近まで達するので、このように塗布したガラスを加熱する間にプレス、又は目重等でガラス板を曲げることも可能である。加熱後急冷して風冷強化したガラスを室温まで冷却した後ガラス面上に残存している余剰の金属化合物を水洗等により除去すればよい。かくして得た着色強化ガラスは軟して10乃至90%の可視光線透過率を有

- 10 -

す。

本発明方法によれば金属化合物の塗布位置を適当に選ぶことによつて、全面着色又は任意の部分の着色部を持ち乍ら所望の可視光線透過率の透明着色ガラスを工業的に且つ容易に良好な外観を保つ着色強化ガラスを得ることができる。又ペースト等の塗布膜厚を適当に調整することによつて光線透過率が連続的に変化する透明着色強化ガラスを得ることができる。従来の方法では着色ガラスを強化するか、強化ガラスを着色するかの何れかの方法によらなければこの種の着色強化ガラスは作られなかつた。之等の方法では即段に着色したものは強化の加熱中に着色効果が弱められ、即段に強化工程を経たものは着色段階で強化の強度が減少する欠点がある。その外カラスを一旦冷却し

-11-

ブレードを用いて100mm角で厚さ4mmのフロート板ガラス上に5~80μの間の種々の厚みに塗布し、之等のガラスを150℃の熱風乾燥機で10分間加熱して溶剤を揮散させる。次に下記の条件で処理をする。

A. 雰囲気600℃の炉で10分間加熱後室温に放置した。

B. 上記Aにより着色したガラスを水洗乾燥した後750℃に設定した電気炉内で8分間加熱した後ガラスを取出して風冷強化した。

C. 塗布したガラスを750℃の電気炉で8分間加熱した後、取出して風冷強化した。(本発明方法による。)

上記A、B、Cの天々の条件で加熱し至適まで冷却したガラスを水洗乾燥した後ガラス中の銀量と

-13-

てから再度加熱しなければならないことのため単位の製品ガラスの製造に当り使用する全熱量が多かつた。併し本発明方法によれば着色と強化を同時に行なうものであるのでガラスの加工工程が単純化され、その上使用全熱量が節約できる。その上製品は所望の強度と可視光線透過率のものが得られるので従来方法では得られない製品が達成される。

実 施 例 1

酸化銀50gと酸化第二銅5gをカオリン70gと共にボットミルで一昼夜粉砕混合し、この混合粉末を8gのニトロセルローズを溶かし込んだ40gの酢酸ブチルカルビトール中によく攪拌し乍ら徐々に加え、更にボットミルで一昼夜混練してペーストとする。次にこのペーストをドクター

-12-

可視光線透過率を測定しその結果を第1表に示す。この内銅量は少量であつたので測定できなかつた。

第 1 表

A 法		B 法		C 法	
銀 量 g	透過率 %	銀 量 g	透過率 %	銀 量 g	透過率 %
1750	82	1800	44	1700	41
2100	80	2100	44	2050	88
2500	26	2400	44	2450	88

註 銀量は蛍光X線装置により1秒間のカウンタ数で示す。

上記銀量はペーストの塗布厚みに影響されるのであるが、測定結果銀量のほぼ等しいものを並べ、ほぼ等量の銀を含むガラスの透過率を比較してみると、単に着色したガラス(A法)の可視光線透

-14-

過率は、従来方法による着色強化ガラス(B法)及び本発明方法による着色強化ガラス(C法)によるガラスより低く着色効果はあるが、本発明方法によるガラスの透過率は従来方法(B法)によるガラスの透過率より低くよい着色効果のあることが分る。

次に強化の状態についてみるに、上記の $100 \times 100 \times 4$ mmガラスをリングの径 82.20 mmの台に載せ、その上から径 12.50 mmの金属製圧力リングを押えの荷重速度 0.25 mm/minで荷重を掛けると、A方法によつて作つたガラスは平均 1.400 kg/cm²で破壊しその際 $\sigma = \pm 1000$ kgであつたが、B方法による着色ガラスに風冷強化したものは上記のテストで平均 8500 kg/cm²で破壊し $\sigma = \pm 400$ kgであつた。之に対し本発

-15-

8表に示すような可視光線透過率のガラスを得た。

第 8 表

ペースト	A	B	C	D	E	F
可視光線透過率	20%	28%	80%	84%	55%	70%

幅 ← アンバー色 → 黄色 → 黄

このようにして可視光線透過率を任意に選べるよう作ることが出来る。

実施例 8

実施例2のペーストBを図面に示す $200 \times 100 \times 5$ mmの青色熱吸収板ガラス(1)上にドクターブレードにより巾 80 mm厚み 80 μで(2)の位置に塗布し乾燥した後、フェルトで 80 mm巾の部分(3)を線(4)を境としてガラス面まで傾斜をつけ研磨除去し、実施例1のC法により着色強化を行な

-17-

明方法によるものはガラスは平均 8800 kg/cm²で破壊しその際 $\sigma = \pm 800$ kgであつた。

実施例 2

第2表に示す金属濃度の異なるペーストを作つた。

第 2 表

ペースト	A	B	C	D	E	F
酸化銀 g	50	40	25	20	10	5
酸化第二銅 g	5	4	2.5	2	1	0.5
カオリン g	70	81	97.5	108	114	119.5

このペーストを $50 \times 50 \times 5$ mmの青色熱吸収フロートガラス(透過率78%)に塗布し、実施例1のC法により着色風冷強化を行つたところ第

-16-

つた。着色部の濃度は線(4)から殆んど分らぬ位に徐々に連続的に変化している着色強化ガラスを得た。

4〔図面の簡単な説明〕

図面は本発明実施のペースト塗布の一例を示し、第1図は平面図、第2図は塗布部を強調した側面図である。

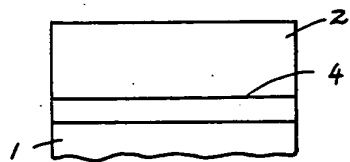
- 1: 基板ガラス 2: ペースト
3: 研磨除去部 4: 境界線

特許出願人 日本板硝子株式会社

代理人 弁護士 石川 長 寿

-18-

第 1 圖



第 2 圖

